Record Display Form

Page 1 of 2

eRed Folder: Add View

First Hit Previous Doc Next Doc Go to Doc#

End of Result Set

Generate Collection Print

L1: Entry 1 of 1 File: DWPI Jan 24, 2003

DERWENT-ACC-NO: 2003-610715

DERWENT-WEEK: 200358

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermoplastic resin composition for motor vehicle interior trim, has specific amounts of

polytrimethylene terephthalate and polycarbonates

INVENTOR: MAEKAWA T

PRIORITY-DATA: 2001JP-135291 (May 2, 2001)

Search Selected Search ALL Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE

<u>JP 2003020388 A</u> January 24, 2003 JA

INT-CL-CURRENT:

TYPE IPC DATE
CIPP <u>C08</u> <u>J</u> <u>5/00</u> 20060101
CIPS C08 L 67/02 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2003020388 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The thermoplastic resin composition comprises of 99-80 weight% (wt.%) of polytrimethylene terephthalate, and 1-20 wt.% of polycarbonates.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for molded product obtained by injection molding thermoplastic resin composition.

USE - For forming molded product (claimed) used as autoparts material, an electric and electronic material, industrial materials, household articles, motor vehicle exterior, outer board goods, motor vehicle interior trim, motor vehicle under hood components, components for two-wheeled vehicles, components for furniture, electronic office equipment article, components for electronic and electrical machinery and industrial components.

ADVANTAGE - The thermoplastic resin composition has excellent mechanical property, heat resistance, impact strength, rigidity, chemical-resistance, hydrolysability resistance, high temperature strength and molding fluidity, and low water absorbability.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2003020388 A EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Previous Doc Next Doc Go to Doc#

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

- Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
- 2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 03:26:49 JST 10/09/2008

Dictionary: Last updated 10/08/2008 / Priority: 1. Chemistry

CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The thermoplastics constituent which consists of 99 to 80 weight % of polytrimethylene terphthalate, and 1 to 20 weight % of (B) polycarbonate.

[Claim 2] The thermoplastics constituent according to claim 1 obtained by carrying out melting kneading of each component of both of a resin composition thing.

[Claim 3] Mold goods obtained by carrying out injection molding of the thermoplastics constituent according to claim 1 or 2.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the mold goods which consist of a new thermoplastics constituent and new it. [the thermoplastics constituent offered by this invention] While having the outstanding high temperature strength and shaping flowability, it excels in rigidity, low absorptivity, chemical resistance, hydrolysis-proof nature, etc. at the time of machine physical properties, a heat-resisting property, appearance, shock resistance, and heat, for example, can be conveniently used as molding materials, such as autoparts material, an electric electronic industry material, industrial materials, industrial material, and household articles.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since polytrimethylene terphthalate is excellent in machine characteristics, chemical resistance, and an electrical property, the use is expected in a wide range of fields, such as autoparts, and electricity, electronic parts. And advanced performance, the special performance according to a use, and advanced quality are searched for with diversification of the market concerned. High temperature strength is in one of the market demands concerned of these. The molding method widely used for shaping of thermoplastic polyester is injection molding. In this injection molding, resin was injected to the metal

pattern, the gate part which is an inlet for injecting the fused molding material into a cavity if it tries to release from mold and take this out, not cooled enough was damaged, and the serious problem for continuous-molding nature and the industrial production nature of mold goods is raised.

[0003]

[Problem to be solved by the invention] The technical problem of this invention is shown in aiming at an improvement of high temperature strength, with the shaping flowability of polytrimethylene terphthalate held. [0004]

[Means for solving problem] The Plastic solid acquired from the thermoplastics constituent which consists of (A) polytrimethylene terphthalate 99 - 80 weight % and 1 to 20 weight % of (B) polycarbonate as a result of inquiring wholeheartedly that this invention persons should solve the above-mentioned technical problem is excellent in high temperature strength, Moreover, polytrimethylene terphthalate finds out maintaining the shaping flowability which it originally has, and came to complete this invention.

[0005] Namely, the thermoplastics constituent with which this invention consists of 1. (A) polytrimethylene terphthalate 99 - 80 weight % and 1 to 20 weight % of (B) polycarbonate, 2. the mold goods obtained by carrying out injection molding of the thermoplastics constituent of a description, and the thermoplastics constituent given in 3.1 or 2 to 1 obtained by carrying out melting kneading of each component of both of a resin composition thing -- come out.

[0006]

[Mode for carrying out the invention] The thermoplastics constituent of this invention is explained concretely below. (A) polytrimethylene terphthalate of this invention is polyester which used terephthalic acid as the acid component and used trimethylene glycol (it is also called 1 and 3-propanediol) as the diol component. This polytrimethylene terphthalate may contain other copolymerization components. As such a copolymerization component, ethylene glycol, 1, 2-butanediol, 1, 3-butanediol, 1, 4-butanediol, neopentyl glycol, 1, 6-hexamethylene glycol, 1, 4-cyclohexane diol, Ester formation nature monomers, such as 1, 4-cyclohexane dimethanol, ethylene oxide addition product [of bisphenol A], isophthalic acid, succinic acid, adipic acid, sebacic acid, dodecane 2 acid, fumaric acid, maleic acid, 1, and 4-cyclohexane dicarboxylic acid, are mentioned. If the amount of copolymerization in the case of carrying out copolymerization is a range which does not spoil the purpose of this invention, there will be no restriction in particular, but it is desirable that they are usually less than 30 mol % of an acid component or less than 30 mol % of a glycol component.

[0007] There is no restriction in particular in the molecular weight of polytrimethylene terphthalate. usually -- although the intrinsic viscosity (dl/g) measured at 35 degrees C using the alt.chlorophenol solvent can use the thing of 0.50-2.50 -- desirable -- 0.60-2.00 -- it is 0.70-1.50 especially preferably. A well-known method can be used for the method of polymerizing polytrimethylene terphthalate as it is. For example, trimethylene glycol is used as a raw material with terephthalic acid or dimethyl terephthalate. Titanium tetra-butoxide, titanium tetraisopropoxide, calcium acetate, One sort of a metal salt called the mixture of magnesium acetate, zinc acetate, cobaltous acetate, manganese acetate, titanium dioxide, and silicon dioxide or two

sorts or more are added so that it may become 0.03 - 0.1wt% to polymer. Screw hydroxypropyl terephthalate is obtained with 90 to 98% of a transesterification rate under ordinary pressure or pressurization. Next, titanium tetraisopropoxide, titanium tetra-butoxide, antimony trioxide, In one sort of the catalyst of acetic acid antimony, or two sorts or more, to polymer, 0.02 - 0.15wt%, it adds so that it may become 0.03 - 0.1wt% preferably, and the method of making it react under a reduced pressure at 250-270 degrees C etc. is mentioned.

[0008] It is the arbitrary stages of a polymerization and molecular weight called the improvement, the improvement in melting stability, polyester RIGOMA and acrolein, and allyl alcohol that whose a stabilizer is further put in before a polycondensation reaction it is the degree of white is desirable in the viewpoint which can control generation of 300 or less organic substance. As a stabilizer in this case, pentavalent or/and trivalent phosphorus compounds and a hindered phenol system compound are desirable. A polymerization method in particular is not limited but melt polymerization, interfacial polymerization, solution polymerization, block polymerization, solid state polymerization, and the method that combined these can be used for it. responding to polytrimethylene terphthalate of this invention at necessity -- various kinds of additives, for example, a thermostabilizer, a defoaming agent, ready coloring material, a flame retarder, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, an infrared absorption agent, a nucleus agent, a fluorescent brightener, a grinding agent, etc. -- copolymerization -- or you may mix.

[0009] (B) polycarbonate resin of this invention has the principal chain which consists of a repetition unit expressed with the following type (1).

(Ar is a bivalent aromatic series residue among a formula, for example, phenylene, naphthylene, biphenylene, pyridylene, and the group expressed with the following type (2) are mentioned.)

(Among a formula, Ar1 and Ar2 are arylene machines, respectively, for example, they express groups, such as phenylene, naphthylene, biphenylene, and pyridylene.) Y is an alkylene group or a displacement alkylene group.

[0010] Moreover, you may contain the bivalent aromatic series residue shown by the following formula (3) as a copolymer component.

(Ar1 in a formula and Ar2 are the same as a formula (2).) Z is bivalent groups, such as mere binding or -O-, -CO-, -S-, -SO2-, -CO2-, and -CONR1-. Independently R1, respectively However, a hydrogen atom, the low-grade alkyl group of carbon numbers 1-6, It is the cycloalkyl machine of carbon numbers 5-10, the aryl group of carbon numbers 6-30, and the aralkyl machine of carbon numbers 7-31, and you may be replaced by the case by the alkoxy group of a halogen atom and carbon numbers 1-10.

What is expressed with the following type as an example of the aromatic series residue of these bivalence is mentioned.

[0011]

[Chemical formula 1]
$$(R^{7})_{m} \qquad (R^{8})_{n} \qquad (R^{7})_{m} \qquad (R^{8})_{n}$$

$$- \begin{array}{c} CH_{2} \\ CH_{3} \end{array}$$

$$(R^{7})_{m} \qquad CH_{3} \qquad (R^{8})_{n} \qquad (R^{7})_{m} \qquad CH_{3} \qquad (R^{8})_{n}$$

$$- \begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{3} \end{array}$$

$$(R^{7})_{m} \qquad (R^{8})_{n} \qquad (R^{7})_{m} \qquad (R^{8})_{n}$$

$$- \begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{3} \end{array}$$

$$(R^{7})_{m} \qquad CF_{3} \qquad (R^{8})_{n} \qquad (R^{7})_{m} \qquad (R^{8})_{n}$$

$$- \begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{3} \end{array}$$

$$(R^{7})_{m} \qquad CF_{3} \qquad (R^{8})_{n} \qquad (R^{7})_{m} \qquad (R^{8})_{n}$$

$$- \begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{3} \end{array}$$

$$(R^{7})_{m} \qquad (R^{8})_{n} \qquad (R^{7})_{m} \qquad (R^{8})_{n}$$

$$- \begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{3} \end{array}$$

$$- \begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{3} \end{array}$$

[0012] (R7 and R8 are hydrogen, halogen, the alkyl group of carbon numbers 1-10, the alkoxy group of carbon numbers 1-10, the cycloalkyl machine of carbon numbers 5-10, or the aryl group of carbon numbers 6-30 independently among a formula, respectively.) the case where m and n are the integers of 1-4, and m is 2-4 -- every -- the case where R7 may be the same respectively, or you may differ, and n is 2-4 -- every -- R8 may be the same respectively or may differ.

The group expressed with the following type (4) is a desirable example especially.

[0013]

[Chemical formula 2]

[0014] the repetition unit which sets to Ar the group especially expressed with the above-mentioned formula (4) -- more than 85 mol % (based on all the monomeric units in polycarbonate) -- especially the included

polycarbonate is desirable. Moreover, the polycarbonate which can be used for this invention may contain the aromatic series residue more than trivalence as a copolymerization component.

[0015] Although the molecular structure in particular of a polymer end is not limited, one or more sorts of end groups chosen from the phenolic hydroxyl group, the aryl carbonate machine, and the alkyl carbonate machine are combinable. In these, a phenolic hydroxyl group, a phenyl carbonate machine, a p-t-buthylphenyl carbonate machine, p-cumyl phenyl carbonate, etc. are desirable as end structure. In an application concerned, although the ratio in particular of a phenolic hydroxyl group end and other ends is not limited, from a viewpoint which acquires the more excellent color tone and mechanical physical properties, it is desirable that the ratio of a phenolic hydroxyl group end is 20% or more of the number of total terminal groups, and it is still more desirable that it is in 20 to 80% of range. When the ratio of a phenolic end group exceeds 80% of the number of total terminal groups, the thermal stability at the time of melting is in the tendency to fall a little. The measuring method of the amount of phenolic hydroxyl group ends can be searched for by the method (the NMR method) of generally measuring using NMR, the method (the titanium method) of measuring using titanium, and the method (the UV method or the IR method) of measuring using UV or IR.

[0016] [the weight average molecular weight (Mw) of the aromatic polycarbonate resin used for this invention] It is desirable that it is generally in the range of 5000-200000, they are 10000-60000 more preferably, are 15000-40000 still more preferably, and are 18000-30000 especially preferably. By less than 5,000, when there is a tendency for the shock resistance of the polyester carbonate block copolymer obtained to become inadequate and 200000 is exceeded, there is a tendency for the melting flowability of a polyester carbonate block copolymer to become inadequate.

[0017] Performing measurement of a weight average molecular weight (Mw) using gel permeation chromatography (GPC), the measurement conditions are as follows. That is, tetrahydrofuran is used as a solvent, a polystyrene gel is used, and it asks using the conversion molecular weight calibration curve by a bottom type from the composition curve of standard monodisperse polystyrene.

MPC=0.3591MPS1.0388 (as for the inside of a formula, and MPC, the weight average molecular weight of polycarbonate and MPS are the weight average molecular weights of polystyrene)

[0018] What was manufactured by the well-known method can be used for the aromatic polycarbonate resin used by this invention. The well-known method of, for example, making it specifically react with an aromatic dihydroxy compound and a carbonate precursor, For example, the interfacial-polymerization method to which an aromatic dihydroxy compound and a carbonate precursor (for example, carbonyl chloride) are made to react under existence of a sodium hydroxide aqueous solution and a methylene chloride solvent (for example, the carbonyl chloride method), The ester interchange method to which an aromatic dihydroxy compound, carbonic acid diester (for example, diphenyl carbonate), etc. are made to react (scorification), Method [JP,H1-158033,A which carries out solid state polymerization of the crystallization carbonate prepolymer obtained with the carbonyl chloride method or scorification (it corresponds to a U.S. Pat. No. 4,948,871 Description), What was manufactured by methods, such as JP,H1-271426,A and JP,H3-68627,A

(it corresponds to U.S. Pat. No. 5,204,377 Description)], is used.

[0019] As desirable polycarbonate resin, the polycarbonate resin which was manufactured by the ester interchange method and which does not contain a chlorine atom substantially is raised from dihydric phenol (aromatic dihydroxy compound) and carbonic acid diester. It is also possible to use it combining structure which is different in this invention, or two or more sorts of different polycarbonate of molecular weight. [0020] The loadings of (A) polytrimethylene terphthalate in this invention and (B) polycarbonate are 99 to 80 weight % of (A) polytrimethylene terphthalate from a viewpoint of shaping flowability and high temperature strength. It is 99 to 90 weight % still more preferably 99 to 85weight % preferably. (A) If the shaping flowability of polytrimethylene terphthalate original [polytrimethylene terphthalate] in less than 80 weight % is spoiled and it exceeds 99 weight %, hardness will not be obtained at the time of high temperature. [0021] [furthermore, (B) polycarbonate and (A) polytrimethylene terphthalate] It is desirable for the melt viscosity at both kneading temperature to be near, and when each melt viscosity in 260 degrees C and 100sec of shear rate-1 is expressed with mu (A) and mu (B), it is desirable to fulfill the following conditions. | When a mu(A)-mu(B) |<=18,000poise melt viscosity difference exceeds 18,000poise, in order that compatibility-ization with (B) polycarbonate and (A) polytrimethylene terphthalate resin may not progress, moldability is bad and physical properties also fall remarkably.

[0022] In this invention, you may add other resin or an additive, for example, an antioxidant, a flame retarder, a plasticizer, a fire-resistant assistant, a weatherability (light) nature improvement agent, a shock-proof improvement agent, a filler, a nucleus agent, a slipping agent, various colorants, a release agent, etc. if needed in the range which does not spoil the feature and effect of this invention. Since the thermoplastics constituent of this invention is excellent in various shaping workability, it can perform shaping processing good using the well-known shaping method, for example, press forming, injection molding, gas assistant injection molding, welding shaping, extrusion, blow forming, film shaping, blow molding, multilayer shaping, foaming, etc.

[0023] [the Plastic solid acquired from the thermoplastics constituent of this invention] While having extremely excellent machine physical properties, moldability, a heat-resisting property, and weatherability as compared with the conventional resin composition thing Since it excels in appearance, shock resistance, low absorptivity, chemical resistance, hydrolysis-proof nature, etc., it can be conveniently used as molding materials, such as autoparts material, an electric electronic industry material, industrial materials, industrial material, and household articles. Especially taking advantage of the feature of this invention, it can be preferably used as a charge of connector material.

[0024] A below <work-example> work example explains the effect of this invention still in detail. However, this invention is not limited to these examples at all. In addition, the used thermoplastics and its compounding agent are as follows.

- Polytrimethylene terphthalate (it omits Following PTT): CP-502901 (product made from Shell)
- Polycarbonate (it omits Following PC): you pyrone H-3000 (product made from Mitsubishi Engineer Leering Plastics)

In addition, physical-properties evaluation indicated in the following work examples and a comparative example was performed as follows.

[0025] Creation of mold goods and physical-properties mold goods were created using the injection molding machine. Equipment was set as PS40E made of Nissei Resin, and the tool temperature of 95 degrees C, and obtained mold goods on the injection-molding conditions for cooling 20 seconds for injection 40 seconds. In addition, cylinder temperature was set as 250 degrees C.

(1) Bend and they are an elastic modulus (GPa) and flexural strength (MPa).

Measurement was performed after neglecting a specimen in 23 degrees C and 80 degrees C for 1 hour or more, respectively. It carried out according to ASTMD790.

(2) Tensile strength (MPa)

It carried out according to ASTMD638.

[0026] (3) High temperature strength (g)

One piece of a strip of paper of the piece of an ISO strip of paper with a runner shown in <u>drawing 1</u> (A) is fixed with a vise, the runner part (B) of another piece of a strip of paper is pulled by spring **** (D), and the gate part (C) of a fixed side breaks in that case. The value which spring **** at that time shows was made into high temperature strength. Measurement was performed 10 seconds after post forming.

[0027] (4) Melt viscosity (8000sec-1) (Pa.s)

120 degrees C of melt viscosity in melting temperature [of the sample dried for 5 hours / of 260 degrees C] and 8000sec of rates-of-shear-1 was measured. The twin capillary tube rheometer (made in Rosand) was used as measuring apparatus. The thing with a 1mm[in diameter] x length of 16mm and the thing with a 1mm[in diameter] x length of 0.75mm were used for the orifice. [0028]

[Work examples 1-5] The dry blend of PTT and the PC was carried out with the compounding ratio shown in Table 1, and melting kneading was performed using the biaxial extruder (Toshiba Machine [Co., Ltd.] make: TEM35, the biaxial said direction screw rotation type, ratio-of-length-to-diameter=47.6 (D=37mmphi)). The screw rotation speed of 300rpm, the cylinder temperature of 250 degrees C (the polymer temperature near a tip nozzle was 270 degrees C.), rate 60 kg/hr (residence time 2 minutes), and the degree of reduced pressure performed extrusion by 0.04MPa. Polymer was discharged in the shape of a strand from the tip nozzle, water cooling and cutting were performed, and it was considered as the pellet. After drying this pellet under 120-degree C nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 hours, injection molding was performed on conditions with a tool temperature of 95 degrees C. An evaluation result is shown in Table 1.

[A comparative example 1] The dry blend of PTT and the PC was carried out with the compounding ratio shown in Table 1, and melting kneading was performed using the biaxial extruder (Toshiba Machine [Co., Ltd.] make: TEM35, the biaxial said direction screw rotation type, ratio-of-length-to-diameter=47.6 (D=37mmphi)). The screw rotation speed of 300rpm, the cylinder temperature of 250 degrees C (the polymer temperature near a tip nozzle was 270 degrees C.), rate 60 kg/hr (residence time 2 minutes), and

the degree of reduced pressure performed extrusion by 0.04MPa. Polymer was discharged in the shape of a strand from the tip nozzle, water cooling and cutting were performed, and it was considered as the pellet. After drying this pellet under 120-degree C nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 hours, injection molding was performed on conditions with a tool temperature of 95 degrees C. An evaluation result is shown in Table 1. [0030]

[A comparative example 2] After drying PTT under 120-degree C nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 hours, injection molding was performed on conditions with a tool temperature of 95 degrees C. An evaluation result is shown in Table 1.

[0031]

[Table 1]

		実施例 1	実施例 2	実施例3	実施例 4	実施例 5	比較例1	比較例2
PTT	重量%	99	95	90	85	80	75	100
PBT	重量%							
PC	重量%	1	5	10	15	20	25	
引張強度	MPa	63	63	62	63	61	61	61
曲げ強度	MPa	98	97	97	97	95	95	96
曲げ弾性率	GPa	2.7	2.7	2.7	2.6	2.6	2,6	2,6
高温強度	g	1100	1120	1130	1150	1180	1190	900
溶融粘度	Pa.s	80	92	118	144	201	371	74

[0032]

[Effect of the Invention] The specific component of this invention resin composition thing and the effect by presentation are very remarkable. That is, the outstanding high temperature strength represented with the tensile fracture hardness of the gate part in the piece of an ISO strip of paper with a runner which measures 10 seconds after post forming was found out in this invention constituent. Moreover, the problem of shaping flowability about which we are anxious with the constituent which uses polycarbonate as a resinous principle in this presentation range was hardly accepted practically. this invention thermoplastics constituent is a thermoplastics constituent which is excellent in chemical resistance besides the above-mentioned feature, appearance, low absorptivity, hydrolysis-proof nature, etc. Therefore, the automobile exterior and skin parts, an automobile interior part, automobile under hood parts, the parts for two-wheeled vehicles, the parts for furniture, an OA equipment field article, the parts for electronic electrical machinery, an industrial part, etc. can contribute also to solution of a demand called highly-efficient-izing and advanced features for which the various application is asked greatly.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-20388 (P2003-20388A)

(43)公開日 平成15年1月24日(2003.1.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FΙ	テーマコード(参考)
C08L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	CFD	C 0 8 J 5/00	CFD 4J002
// (C08L 67/02		C 0 8 L 69:00	
69: 00)			

3 OL (全 6 頁)	未請求 請求項の数3	審查請求					
	000000033	(71)出願人	特願2002-125656(P2002-125656)	(21)出願番号			
	旭化成株式会社						
高浜1丁目2番6号	大阪府大阪市北区堂島		平成14年4月26日(2002.4.26)	(22)出顧日			
	前川 知文	(72)発明者					
X夜光1丁目3番1号	神奈川県川崎市川崎区		特願2001-135291 (P2001-135291)	(31)優先権主張番号			
	旭化成株式会社内		平成13年5月2日(2001.5.2)	(32)優先日			
AHO7 AH12 BAO1	考) 4F071 AA44 AA50	Fターム(参	日本(JP)	(33)優先権主張国			
3	BB05 BC03						
102 CG012 CG032	4J002 CF051 CG00						
GQ00	GCOO GNOO						
又夜光1丁目3番 0 AH07 AH12 BA01 3 002 CG012 CG032	大阪府大阪市北区堂島 前川 知文 神奈川県川崎市川崎区 旭化成株式会社内 考) 4F071 AA44 AA50 BB05 BC03 4J002 CF051 CG00	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	特願2001-135291 (P2001-135291) 平成13年 5 月 2 日 (2001.5.2)	(31)優先権主張番号 (32)優先日			

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 高温強度に優れ、かつ優れた成形流動性、熱 時剛性、耐薬品性を有するとともに、外観、低吸水性、 耐加水分解性などに優れ、例えば自動車部品材料、電気 電子材料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材 料として好適に使用することのできる熱可塑性樹脂組成 物を提供することである。

【解決手段】 (A) ポリトリメチレンテレフタレート 99~80重量%と(B)ポリカーボネート1~20重 量%からなる熱可塑性樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)ポリトリメチレンテレフタレート99~80重量%と(B)ポリカーボネート1~20重量%からなる熱可塑性樹脂組成物。

1

【請求項2】 樹脂組成物の各成分を共に溶融混練することにより得られる請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2に記載の熱可塑性樹脂 組成物を射出成形することにより得られる成形品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な熱可塑性樹脂組成物およびそれからなる成形品に関する。本発明により提供される熱可塑性樹脂組成物は、優れた高温強度、成形流動性を有するとともに、機械物性、耐熱性、外観、耐衝撃性、熱時剛性、低吸水性、耐薬品性、耐加水分解性などに優れ、例えば、自動車部品材料、電気電子材料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することができる。

[0002]

【従来の技術】ボリトリメチレンテレフタレートは、機械特性、耐薬品性、電気的特性に優れるため、自動車部品、電気・電子部品などの広い分野でその使用が期待されている。そして当該市場の多様化に伴い、高度な性能、用途に応じた特殊性能、高度な品質が求められている。かかる当該市場要求の一つに高温強度がある。熱可塑性ボリエステルの成形に広く用いられている成形法は射出成形である。この射出成形において、樹脂を金型に射出し、これを充分冷却せぬまま離型し、取り出そうとすると、溶融した成形材料をキャビティに注入するための注入口であるゲート部が破損し、連続成形性そして成形品の工業的生産性に重大な問題を提起している。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ポリトリメチレンテレフタレートの成形流動性を保持したまま高温強度の改善を図ることにある。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、(A)ポリトリメチレンテレフタレート99~80重量%と(B)ポリカーボ 40ネート1~20重量%からなる熱可塑性樹脂組成物から得られる成形体が高温強度に優れること、またポリトリメチレンテレフタレートが本来有する成形流動性を維持していることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明は、

1. (A)ポリトリメチレンテレフタレート99~80 重量%と(B)ポリカーボネート1~20重量%からなる熱可塑性樹脂組成物、

2. 樹脂組成物の各成分を共に溶融混練することにより 得られる1に記載の熱可塑性樹脂組成物、 3.1または2に記載の熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより得られる成形品、 である。

[0006]

【発明の実施の形態】以下に本発明の熱可塑性樹脂組成 物について具体的に説明する。本発明の(A)ポリトリ メチレンテレフタレートは、テレフタル酸を酸成分とし トリメチレングリコール(1,3-プロパンジオールと もいう)をジオール成分としたポリエステルである。該 10 ポリトリメチレンテレフタレートは、他の共重合成分を 含有してもよい。そのような共重合成分としては、エチ レングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブ タンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチル グリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサン ジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付 加物、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン 酸、ドデカン二酸、フマル酸、マレイン酸、1,4-シ クロヘキサンジカルボン酸、等のエステル形成性モノマ 20 一が挙げられる。共重合する場合の共重合量は、本発明 の目的を損なわない範囲であれば特に制限はないが、通 常酸成分の30モル%以下、あるいはグリコール成分の 30モル%以下であることが好ましい。

【0007】ポリトリメチレンテレフタレートの分子量 に特に制限はない。通常オルトクロロフェノール溶媒を 用いて35℃で測定した固有粘度(d1/g)が0.5 0~2.50のものを使用することができるが、好まし くは、0.60~2.00、特に好ましくは0.70~ 1.50である。ポリトリメチレンテレフタレートの重 合法は、公知の方法をそのまま用いることができる。例 えば、テレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルと、ト リメチレングリコールを原料とし、チタンテトラブトキ シド、チタンテトライソプロポキシド、酢酸カルシウ ム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸コバルト、酢酸 マンガン、二酸化チタンと二酸化ケイ素の混合物といっ た金属塩の1種あるいは2種以上をポリマーに対して 0.03~0.1wt%となるように加え、常圧下ある いは加圧下でエステル交換率90~98%でビスヒドロ キシプロピルテレフタレートを得、次に、チタンテトラ イソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、三酸化ア ンチモン、酢酸アンチモンといった触媒の1種あるいは 2種以上をポリマーに対して0.02~0.15wt %、好ましくは0.03~0.1wt%となるように添 加し、250~270℃で減圧下反応させる方法等が挙 げられる。

【0008】重合の任意の段階で、更には重縮合反応の前に安定剤を入れることが白度の向上、溶融安定性の向上、ポリエステルリゴマーやアクロレイン、アリルアルコールといった分子量が300以下の有機物の生成を制50 御できる観点で好ましい。この場合の安定剤としては、

*り、例えば、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、

アルキレン基である。)

 $-A r^{1} - Z - A r^{2} -$

もの等が挙げられる。

[0011]

ピリジレン等の基を表す。Yはアルキレン基または置換

【0010】また、下記式(3)で示される二価の芳香

(式中Ar¹、Ar²は式(2)と同じ。Zは単なる結合 または-O-、-CO-、-S-、-SO2-、-CO2

アルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素

数6~30のアリール基、炭素数7~31のアラルキル

基であって、場合によりハロゲン原子、炭素数1~10

これら二価の芳香族残基の例としては下記式で表される

-、-CONR¹ -等の二価の基である。ただし、R

10 1は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6の低級

のアルコキシ基で置換されていても良い。)

族残基を共重合体成分として含有していても良い。

5価または/および3価のリン化合物やヒンダードフェ ノール系化合物が好ましい。重合方法は、特に限定され ず、溶融重合、界面重合、溶液重合、塊状重合、固相重 合、および、これらを組み合わせた方法を利用すること ができる。本発明のポリトリメチレンテレフタレートに は必要に応じて、各種の添加剤、例えば、熱安定剤、消 泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤 外線吸収剤、結晶核剤、蛍光増白剤、艷消し剤などを共 重合、または混合してもよい。

【0009】本発明の(B)ポリカーボネート樹脂は、 下記式(1)で表される繰り返し単位からなる主鎖を有 するものである。

$$-(O-Ar-O-CO)-$$
 (1)

(式中、Arは、二価の芳香族残基であり、例えば、フ ェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ピリジレンや、 下記式(2)で表される基が挙げられる。)

$$-A r^{1}-Y-A r^{2}-$$
 (2)

(式中、Ar¹及びAr²はそれぞれアリーレン基であ *

【0012】(式中、R7及びR8は、それぞれ独立に、 水素、ハロゲン、炭素数1~10のアルキル基、炭素数 1~10のアルコキシ基、炭素数5~10のシクロアル キル基または炭素数6~30のアリール基である。m及※50 っても良い。)

%びnは $1\sim4$ の整数で、 $mが2\sim4$ の場合にはR7は それぞれ同一でも異なるものであってもよいし、nが2 ~4の場合は各R®はそれぞれ同一でも異なるものであ

なかでも、下記式(4)で表される基が好ましい一例で ある。

[0013] 【化2】

【0014】特に、上記の式(4)で表される基をAr ト中の全モノマー単位を基準として)含むポリカーボネ ートが特に好ましい。また、本発明に用いることができ るポリカーボネートは、三価以上の芳香族残基を共重合 成分として含有していても良い。

【0015】ポリマー末端の分子構造は特に限定されな いが、フェノール性水酸基、アリールカーボネート基、 アルキルカーボネート基から選ばれた1種以上の末端基 を結合することができる。これらの中で、フェノール性 水酸基、フェニルカーボネート基、p-t-ブチルフェ ニルカーボネート基、p-クミルフェニルカーボネート 等が末端構造として好ましい。本願において、フェノー ル性水酸基末端と他の末端との比率は、特に限定されな いが、よりすぐれた色調や機械的物性を得る観点から は、フェノール性水酸基末端の比率が全末端基数の20 %以上であることが好ましく、20~80%の範囲にあ ることが更に好ましい。フェノール性末端基の比率が全 末端基数の80%を超えると、溶融時の熱安定性が若干 低下する傾向にある。フェノール性水酸基末端量の測定 方法は、一般にNMRを用いて測定する方法(NMR 法)や、チタンを用いて測定する方法(チタン法)や、 UVもしくはIRを用いて測定する方法(UV法もしく は I R法) で求めることができる。

【0016】本発明に使用される芳香族ポリカーボネー ト樹脂の重量平均分子量 (Mw)は、一般に5000~ 20000の範囲にあることが好ましく、より好まし くは10000~60000であり、さらに好ましくは 15000~40000であり、特に好ましくは180 00~30000である。5,000未満では得られる ポリエステルカーボネートブロック共重合体の耐衝撃性 が不十分になる傾向があり、また20000を越える と、ポリエステルカーボネートブロック共重合体の溶融 流動性が不十分になる傾向がある。

【0017】重量平均分子量(Mw)の測定は、ゲル・ パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)を用 いて行い、測定条件は以下の通りである。すなわち、テ トラヒドロフランを溶媒とし、ポリスチレンゲルを使用 し、標準単分散ポリスチレンの構成曲線から下式による 換算分子量較正曲線を用いて求められる。

 $M_{PC} = 0$. $3591 M_{PS}^{1.0388}$

(式中、Mpcはポリカーボネートの重量平均分子量、M 50 ない。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、各種成形加工性

PS はポリスチレンの重量平均分子量)

【0018】本発明で用いられる芳香族ポリカーボネー ト樹脂は、公知の方法で製造したものを使用することが できる。具体的には、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合 物とカーボネート前駆体と反応せしめる公知の方法、例 えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体 (例えばホスゲン)を水酸化ナトリウム水溶液及び塩化 メチレン溶媒の存在下に反応させる界面重合法(例えば ホスゲン法)、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエス とする繰り返し単位を85モル%以上(ボリカーボネー 10 テル(例えばジフェニルカーボネート)などを反応させ るエステル交換法(溶融法)、ホスゲン法または溶融法 で得られた結晶化カーボネートプレポリマーを固相重合 する方法〔特開平1-158033号公報(米国特許第 4,948,871号明細書に対応)、特開平1-27 1426号公報、特開平3-68627号公報(米国特 許第5,204,377号明細書に対応)〕等の方法に より製造されたものが用いられる。

> 【0019】好ましいポリカーボネート樹脂としては、 2価フェノール (芳香族ジヒドロキシ化合物)と炭酸ジ 20 エステルとからエステル交換法にて製造された実質的に 塩素原子を含まないポリカーボネート樹脂があげられ る。本発明では異なる構造や分子量の2種以上の異なる ポリカーボネートを組み合わせて使用することも可能で

> 【0020】本発明における(A)ポリトリメチレンテ レフタレートと(B)ポリカーボネートの配合量は、成 形流動性と高温強度の観点から(A)ポリトリメチレン テレフタレート99~80重量%である。好ましくは9 9~85重量%、さらに好ましくは99~90重量%で 30 ある。(A) ポリトリメチレンテレフタレートが80重 量%未満では、ポリトリメチレンテレフタレート本来の 成形流動性が損なわれ、また99重量%を超えると高温 時強度が得られない。

【0021】さらに、(B)ポリカーボネートと(A) ポリトリメチレンテレフタレートは、両者の混練温度に おける溶融粘度が近いことが望ましく、260℃、剪断 速度100sec-1におけるそれぞれの溶融粘度をμ (A)及びμ(B)で表した場合、次の条件を満たすこ とが望ましい。

 $|\mu(A) - \mu(B)| \le 18,000$ poise 溶融粘度差が18,000poiseを超える場合は、 (B) ポリカーボネートと(A) ポリトリメチレンテレ フタレート樹脂との相溶化が進まないために成形性が悪 く、物性も著しく低下する。

【0022】本発明では、本発明の特徴および効果を損 なわない範囲で必要に応じて他の樹脂または添加剤、例 えば、酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、難燃助剤、耐候 (光)性改良剤、耐衝撃性改良剤、充填材、結晶核剤、 スリップ剤、各種着色剤、離型剤等を添加してもかまわ に優れるため、公知の成形方法、例えばプレス成形、射 出成形、ガスアシスト射出成形、溶着成形、押出成形、 吹込成形、フィルム成形、中空成形、多層成形、発泡成 形などを用いて良好に成形加工ができる。

【0023】本発明の熱可塑性樹脂組成物から得られる 成形体は、従来の樹脂組成物に比較し、極めて優れた機 械物性、成形性、耐熱性、耐候性を有するとともに、外 観、耐衝撃性、低吸水性、耐薬品性、耐加水分解性など に優れるため、例えば、自動車部品材料、電気電子材 料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料とし 10 て好適に使用することができる。特に本発明の特徴を活 かしてコネクター用材料として好ましく使用することが できる。

【0024】<実施例>以下実施例により本発明の効果 を更に詳細に説明する。ただし本発明はこれらの例にな んら限定されるものではない。なお、使用した熱可塑性 樹脂およびその配合剤は下記のとおりである。

ポリトリメチレンテレフタレート(以下PTTと略) す):CP-502901(Shell(株)製)

-3000(三菱エンジニアリアリングプラスチック (株)製)

なお、以下の実施例、比較例において記載した物性評価 は、以下のように行った。

【0025】成形品の作成および物性成形品は、射出成 形機を用いて作成した。装置は日精樹脂(株)製PS4 OE、金型温度95℃に設定し、射出40秒、冷却20 秒の射出成形条件で、成形品を得た。なお、シリンダー 温度は250℃に設定した。

(1)曲げ弾性率 (GPa) および曲げ強度 (MPa) 23℃と80℃においてそれぞれ試験片を1時間以上放 置した後、測定を行った。ASTMD790に準じて行 った。

(2)引張強度(MPa)

ASTMD638に準じて行った。

【0026】(3)高温強度(g)

図1に示すランナー付き I S O 短冊片の一方の短冊片

- (A)を万力で固定し、もう一方の短冊片のランナー部
- (B)をバネ量り(D)で引張り、その際に固定側のゲ
- ート部(C)が折れる。その時のバネ量りの示す値を高 40

温強度とした。測定は成形後10秒後に行った。

*【0027】(4)溶融粘度(8000sec-1)(P a. s)

120℃、5時間乾燥した試料の溶融温度260℃、せ ん断速度8000sec-1における溶融粘度を測定し た。測定装置としてツインキャピラリーレオメータ(ロ ザンド製)を用いた。オリフィスには、直径1mm×長 さ16mmのものと、直径1mm×長さ0.75mmの ものを用いた。

[0028]

【実施例1~5】PTTとPCを表1に示した配合比で ドライブレンドし、2軸押出機(東芝機械(株)製:T EM35、2軸同方向スクリュー回転型、L/D=4 7.6(D=37mmø))を用いて溶融混練を行っ た。スクリュー回転数300rpm、シリンダー温度2 50℃(先端ノズル付近のポリマー温度は、270℃で あった。)、レート60Kg/hr(滞留時間2分)、 減圧度は0.04MPaで押出を行った。先端ノズルか らストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティン グを行いペレットとした。該ペレットを120℃の窒素 ・ポリカーボネート(以下PCと略す):ユーピロンH 20 雰囲気下で5時間乾燥した後、金型温度95℃の条件で 射出成形を行った。評価結果を表1に示す。

[0029]

【比較例1】PTTとPCを表1に示した配合比でドラ イブレンドし、2軸押出機(東芝機械(株)製:TEM 35、2軸同方向スクリュー回転型、L/D=47.6 $(D=37mm\phi)$)を用いて溶融混練を行った。スク リュー回転数300rpm、シリンダー温度250℃ (先端ノズル付近のポリマー温度は、270℃であっ た。)、レート60Kg/hr(滞留時間2分)、減圧 30 度は0.04MPaで押出を行った。先端ノズルからス トランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを 行いペレットとした。該ペレットを120℃の窒素雰囲 気下で5時間乾燥した後、金型温度95℃の条件で射出 成形を行った。評価結果を表1に示す。

[0030]

【比較例2】PTTを120℃の窒素雰囲気下で5時間 乾燥した後、金型温度95℃の条件で射出成形を行っ た。評価結果を表1に示す。

[0031]

【表1】

		実施例1	実施例 2	実施例3	実施例 4	実施例 5	比較例1	比較例2
PTT	重量%	99	95	90	85	80	75	100
PBT	重量%							
PC	重量%	1	5	10	15	20	25	
引强強度	MPa	63	63	62	63	61	61	61
曲げ強度	MPa	98	97	97	97	95	95	96
曲げ弾性率	GPa	2.7	2.7	2.7	2.6	2.6	2,6	2,6
高温強度	g	1100	1120	1130	1150	1180	1190	900
溶融粘度	Pa.s	80	92	118	144	201	371	74

10

による効果は極めて顕著である。つまり、成形後10秒 後に測定を行う、ランナー付きISO短冊片におけるゲ ート部の引張破壊強度で代表される、優れた高温強度が 本発明組成物において見出された。また、この組成範囲 においてはポリカーボネートを樹脂成分とする組成物で 懸念される成形流動性の問題は、実用上ほとんど認めら れなかった。本発明熱可塑性樹脂組成物は上記した特徴 の他、耐薬品性、外観、低吸水性、耐加水分解性などに 優れる熱可塑性樹脂組成物である。したがって自動車外 装・外板部品、自動車内装部品、自動車アンダーフード 10 C 固定側ゲート部 部品、二輪車用部品、家具用部品、〇A機器分野用品、

電子電器用部品、工業用部品など、各種用途に求められ ている高性能化・高機能化という要求の解決にも大きく 貢献できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において高温強度測定に用いる 装置図。

【符号の説明】

- A 万力で固定する箇所
- B バネ量りで引っ張る箇所
- D バネ量り

【図1】

